

渤海湾和胶州湾表层沉积物中甾醇的分布和来源

马海青^{1,2}, 冯 环³, 王旭晨^{1,4}

(1. 中国科学院 海洋研究所, 山东 青岛 266071; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039; 3. 美国蒙特克莱尔新泽西州立大学, 蒙特克莱尔 07043; 4. 美国马萨诸塞州立大学, 波士顿 02120)

摘要:测定了渤海湾和胶州湾 22 个表层沉积物样品中甾醇类化合物的含量, 分析了其分布特征和来源。研究表明, 所测定的 8 种甾醇类化合物在两海区表层沉积物中的含量和分布具有很大的区域差异, 其含量为 0~4.303 $\mu\text{g/g}$, 渤海湾甾醇总含量为 0.287~18.579 $\mu\text{g/g}$, 高于胶州湾 0.084~10.584 $\mu\text{g/g}$ 。8 种化合物中只有谷甾醇在全部样品中检出, 而粪便甾醇仅存在于受人类活动影响较大和有生活污水输入的近岸区域。而代表陆源高等植物来源的特征甾醇化合物豆甾醇和谷甾醇则在河口区表层沉积物分布较高。另外, 根据表层沉积物中不同甾醇化合物的组成、含量和分布特征, 可以很好地指示河流输入以及大量生活废水的排放对近岸海区的污染状况, 从而可以作为近岸环境污染监测和评价的重要指标。

关键词:甾醇; 沉积物; 污染; 渤海湾; 胶州湾

中图分类号: P734

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2009)06-0073-07

甾醇属于甾族化合物 (Steroid) 的一种, 该类化合物以具有共同的甾核 (环戊烷多氢菲) 为特征, 根据其化学结构 (如双键位置、支链位置和长度及其立体化学等) 的不同而产生不同的甾醇化合物, 并多以游离状态或以酯类形式普遍存在于动植物体内, 是动、植物的重要次级代谢产物^[1~3]。

甾醇及其衍生物普遍存在于海洋沉积物中, 由于其来源具有专属性, 而且在自然界中化学性质相对稳定, 因此甾醇化合物在海洋生物地球化学研究中常被作为特定的生物标志物, 用于研究沉积有机物的来源、沉积环境和环境污染状况等^[4~7]。例如, 早在上个世纪 80 年代, 很多研究者利用粪便甾醇作为污水生物标志物, 研究其在河口及近海水体和沉积物中的分布, 用于河口及近海环境质量及污染状况的评价^[5, 8~10]。对于我国的近岸海区, 90 年代也相继报道了甾醇化合物在长江口、南海、南沙海域及香港维多利亚港地区的水体及沉积物中的分布和组成。研究发现, 近岸表层沉积物中的甾醇组成和分布特征可以示踪沉积物中的有机物来源, 粪便甾醇的分布可以较好地指示人类生活污染物对近岸环境影响的范围和程度^[11~15]。近年来, 卢冰等^[16]和汪建君^[17]相继对极地地区的甾醇分布进行了研究, 发现甾醇可

以作为极地生物粪土层中保存很好的有机质来源的指示物, 其在沉积物中的分布对认识极地的生态和环境演变过程具有很重要的意义。

目前, 对中国北部近海沉积物中甾醇的研究尚未见报道。中国北部沿海如渤海湾地区和胶州湾, 均为半封闭海区, 陆海相互作用强烈, 受人类活动影响显著, 且海水交换能力较差, 污染程度相对严重^[18]。作者以渤海湾和胶州湾为研究区域, 分析了其表层沉积物中甾醇的组成、含量和分布特征, 并对其物质来源进行了探讨, 为该海区的环境质量评价提供了实用的数据依据。

1 样品采集与测定

1.1 样品采集

表层沉积物样品分别于 2007 年 7 月和 11 月采自渤海湾和胶州湾。渤海湾海区采集 12 个站位,

收稿日期: 2008-11-19; 修回日期: 2009-01-15

基金项目: 国家自然科学基金项目 (40576039)

作者简介: 马海青 (1981-), 女, 山东泰安人, 硕士研究生, 主要从事海洋生物地球化学研究, 电话: 0532-82898920, E-mail: haiqingma@163.com; 王旭晨, 通信作者, 电话: 0532-82898919, E-mail: xuchenwang@ms.qdio.ac.cn

胶州湾海区 10 个站位(图 1)。表层沉积物样品采用抓斗式采泥器采集,然后装入洁净的密封塑料瓶内带回实验室冷冻保存。

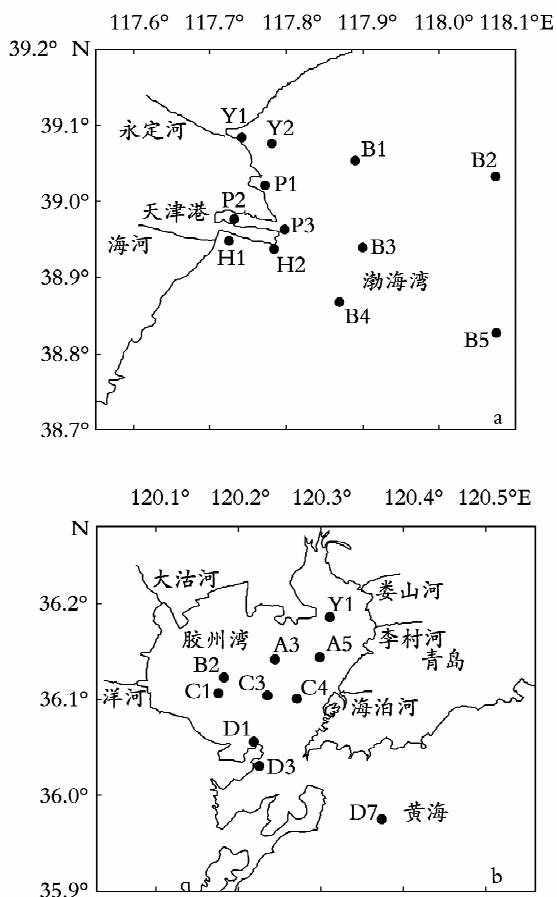


图 1 采样站位

Fig. 1 Locations of the sampling stations

1.2 样品的处理及测定

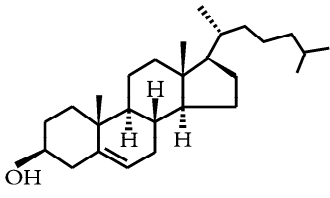
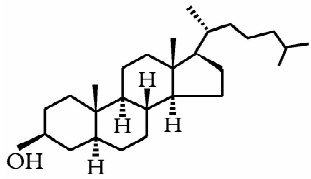
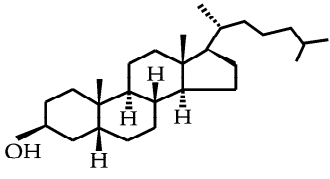
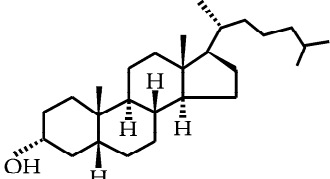
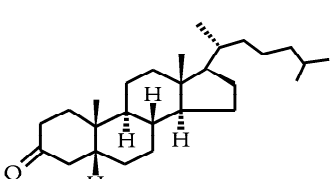
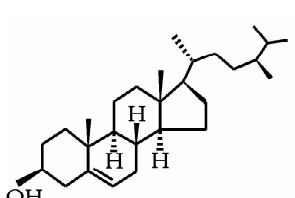
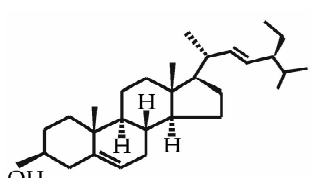
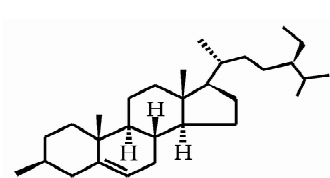
表层沉积物样品在 -50°C 下冷冻干燥后,筛滤去除大的碎屑后用研钵将其研磨 100 目。称取 10 g 左右的样品,加入替代内标 5α -雄甾烷醇(5α -androstan- 3β -ol)用于计算回收率。用二氯甲烷和甲醇混合溶剂(体积比为 2:1)超声萃取,将萃取液经离心分离后全部转移至梨形旋蒸瓶内用旋转蒸发仪浓缩。加入 1 mol/L 的氢氧化钾-甲醇(体积比为 5:95)溶液于 80°C 水浴皂化 1 h,用正己烷萃取,将萃取物蒸发浓缩后在硅胶柱上用不同极性的试剂淋洗分离出

不同馏分:(1) 正己烷;(2) 正己烷与二氯甲烷的混合溶剂(体积比为 9:1);(3) 正己烷与二氯甲烷的混合溶剂(体积比为 1:1);(4) 二氯甲烷和甲醇的混合溶剂(体积比为 9:1),其中(4)馏分为醇馏分,将其蒸发浓缩后用氮气吹至近干,加入衍生试剂 99% BST-FA+1% TMCS[双(三甲基硅烷基)三氟乙酰胺+1%三甲基氯硅烷]将其转化为三甲基硅醚衍生物(TMS-醚),然后加入定量内标物氘代芘(Perylene- d_{12})用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)进行分析鉴定^[19]。

所用仪器为美国安捷伦公司生产的 HP 5973N 四极矩质谱仪(MS)及 HP 6890N 气相色谱仪(GC)。色谱条件为:气化室温度为 250°C ;载气为高纯氮气;毛细柱 Agilent 19091S-433,HP-5MS ($30\text{ m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$);程序升温从 70°C 开始以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 110°C ,以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 250°C ,以 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 310°C ,恒温 10 min。质谱条件:EI 离子源;离子源温度为 230°C ;四极杆温度为 150°C ;GC 和 MS 接口温度为 280°C ;离子源电离能为 70 eV;扫描范围 50~650 amu。

甾醇的鉴定根据标准样品的色谱保留时间、质谱图解和标准图谱(NIST05L 谱库)对比而确定,甾醇的含量通过替代物和内标物的使用和标准曲线的绘制来确定^[20]。其中 5α -雄甾烷醇(5α -androstan- 3β -ol)、氘代芘(periylene- d_{12})、粪甾醇(coprostanol)和粪酮(coprostanone)为 Sigma 产品,其余标准品胆固醇(cholesterol)、二氢胆固醇(cholestanol)、菜油甾醇(campesterol)、豆甾醇(stigmasterol)和谷甾醇(β -sitosterol)为 Sopolco 产品。胆固醇、二氢胆固醇、粪甾醇、粪酮、菜油甾醇、豆甾醇和谷甾醇的标准系列浓度依次为 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10.0 mg/L,将空白样品中各甾醇相同保留时间处信号标准偏差的 3 倍值作为检测限^[19],测得替代内标的回收率在 45%~115%之间。表 1 列出了检测出的 8 种化合物的命名、分子式和结构式。

表 1 鉴定出的甾醇类化合物的基本信息
Tab.1 The information of compounds detected in this study

学名	俗名	分子式	结构式
胆固醇	胆甾-5-烯-3 β -醇	C ₂₇ H ₄₆ O	
二氢胆固醇	5 α -胆甾烷-3 β -醇	C ₂₇ H ₄₈ O	
粪甾醇	5 β -胆甾烷-3 β -醇	C ₂₇ H ₄₈ O	
差向异构-粪甾醇	5 β -胆甾烷-3 α -醇	C ₂₇ H ₄₈ O	
粪酮	5 β -胆甾烷-3-酮	C ₂₇ H ₄₆ O	
菜油甾醇	24[R]-麦角甾-5-烯-3 β -醇	C ₂₈ H ₄₈ O	
豆甾醇	豆甾-5,22-二烯-3 β -醇	C ₂₉ H ₄₈ O	
谷甾醇	豆甾-5-烯-3 β -醇	C ₂₉ H ₅₀ O	

2 结果与讨论

2.1 沉积物中甾醇的含量和分布特征

表层沉积物样品中检测到的 8 种甾醇类化合物含量列于表 2 中。其中胆固醇、二氢胆固醇、粪酮和谷甾醇普遍存在于渤海湾及胶州湾的表层沉积物中,其余 4 种甾醇,粪甾醇、差向异构-粪甾醇、菜油甾醇和豆甾醇也能在大部分表层沉积物样品中检出。8 种化合物在渤海湾及胶州湾的不同站位表层沉积物中的浓度变化比较大(0~4.303 $\mu\text{g/g}$),但其含量在大部分站位都小于 1.0 $\mu\text{g/g}$,唯有谷甾醇在各个站位的含量相对较高。

各站位表层沉积物样品中甾醇总量变化也很表 2 渤海湾和胶州湾表层沉积物中的甾醇含量($\mu\text{g/g}$)

Tab. 2 Concentrations of sterols in sediments from Bohai Bay and Jiaozhou Bay ($\mu\text{g/g}$)

站位	粪甾醇	差向异构-粪甾醇	胆固醇	二氢胆固醇	粪酮	菜油甾醇	豆甾醇	谷甾醇	甾醇总量	C29(%)
渤海湾										
B1	—	—	0.112	0.129	0.170	—	—	0.312	0.723	43.2
B2	—	—	0.169	0.257	—	0.071	0.310	0.420	1.227	59.5
B3	0.146	0.125	0.245	0.225	0.227	0.085	0.111	0.347	1.511	30.3
B4	—	—	0.089	0.162	0.134	—	—	0.126	0.511	24.7
B5	—	—	0.196	0.142	0.196	—	—	0.344	0.878	39.2
H1	2.681	0.511	3.648	1.022	1.166	0.421	0.954	1.257	11.660	19.0
H2	0.108	0.017	0.103	0.085	0.084	0.024	—	0.126	0.567	23.0
P1	0.028	0.01	0.03	0.011	—	—	0.011	0.107	0.287	39.7
P2	2.991	2.608	4.303	1.912	1.659	0.789	1.926	2.391	18.579	23.2
P3	0.151	0.034	0.367	0.146	0.103	0.076	0.167	0.532	1.576	44.4
Y1	0.227	0.043	0.332	0.414	0.387	0.225	0.19	0.402	2.220	26.7
Y2	0.121	0.042	0.050	0.080	0.049	0.014	0.165	0.258	0.779	54.3
									40.518	
胶州湾										
A3	0.073	—	0.365	0.380	0.158	0.125	0.584	0.335	2.020	45.5
A5	1.635	1.010	1.701	1.060	1.154	1.039	1.263	1.722	10.584	28.2
B2	—	—	0.048	0.057	0.063	0.025	—	0.489	0.682	71.7
C1	—	—	0.050	0.037	0.021	—	—	0.149	0.257	58.0
C3	0.202	0.152	0.505	0.243	0.243	0.364	0.110	0.408	2.227	23.3
C4	0.081	—	0.182	0.070	0.056	—	0.046	0.182	0.617	37.0
D1	—	—	—	—	—	—	—	0.084	0.084	100.0
D3	—	—	0.232	—	—	—	0.096	0.041	0.369	37.1
D7	—	—	0.172	0.080	0.027	—	0.224	0.064	0.567	50.8
Y1	1.070	0.621	1.457	0.412	0.425	0.294	0.791	1.263	6.333	32.4
									23.740	

大。从分布来看,渤海湾甾醇含量近岸区高于离岸海区,胶州湾东岸高于西岸。在渤海湾的 12 个站位中,H1 和 P2 站位分别位于天津港和海河入海口,均有较高的甾醇含量(11.660 $\mu\text{g/g}$,18.579 $\mu\text{g/g}$);在胶州湾的 10 个站位中,只有位于李村河口的 A5 站位具有较高的甾醇含量(10.584 $\mu\text{g/g}$)。渤海湾各站位甾醇总量为 0.287~18.579 $\mu\text{g/g}$,高于胶州湾的含量(0.084~10.584 $\mu\text{g/g}$)。与中国其他海区相比,渤海湾和胶州湾表层沉积物中甾醇的含量高于长江口表层沉积物中甾醇含量(0.26~3.17 $\mu\text{g/g}$)^[4],但比所报道的厦门西海域(平均 31.43 $\mu\text{g/g}$)^[21]和香港维多利亚港(平均 49.7 $\mu\text{g/g}$)^[13]要低得多。

2.2 甾醇来源

自然界中的甾醇通常具有特定的生物来源,碳数为 29 的豆甾醇和谷甾醇是高等植物的主要成分,因此在近岸环境中通常将这两种甾醇作为陆源有机质输入的标志物^[22,23]。但对于海洋沉积环境来说,他们也可以来自海洋浮游植物,如一些硅藻、蓝藻和金藻等也可产生甾醇化合物^[24,25]。在所有表层沉积物样品中,谷甾醇是唯一全部检出的甾醇,而且其含量几乎在所有样品尤其是沿岸站位样品中都占有优势,这说明渤海湾和胶州湾海区,特别是近岸海区受陆源输入的影响较为明显。

渤海湾区域的 P2 和 H1 站位和胶州湾的 A5 站位其豆甾醇与谷甾醇绝对含量较高。这是由于这几个站位都处于海湾的近岸区:一方面,大的地表径流,如渤海湾的海河和永定河,胶州湾东岸的李村河和娄山河为其带来了大量的陆生高等植物碎屑;另一方面沿岸水产业的养殖投饵也是陆源甾醇不可忽略的来源,因为饵料中常把陆生作物的产品(如玉米粉)作为制造饵料的原料,其过度投放造成了有机物质在沉积物中的大量积累^[21, 26],只是由于近岸区大量生活污水的排放带入了大量的 C27 甾醇(如胆固醇、粪便甾醇等)使得其 C29 甾醇的相对含量不占有优势。而渤海湾的 Y2 和 B3 站位以及胶州湾的 B2 和 C1 站位 C29 甾醇相对含量较高(都在 50% 以上),C29 甾醇是这些地区的主要甾醇,但由于其沉积环境不同,其甾醇来源不尽相同。渤海湾的 Y2 和 B3 站位以及胶州湾的 B2 站位处于近岸地区,C29 甾醇分别源于永定河和青岛西岸的大沽河及洋河为两海湾带来的大量陆源植被碎屑。而渤海湾内受陆地影响较弱的 B2 站位处于海洋沉积环境,其 C29 甾醇则可能主要是海洋的浮游生物,如大量藻类的贡献^[27]。

菜油甾醇(campesterol)是唯一检测到的 C28 甾醇,其被认为是一种浮游植物甾醇(硅藻)^[22,28]。渤海湾及胶州湾表层沉积物中菜油甾醇含量的平面分布都有近岸高于远岸的趋势,尤其是有明显陆源物质输入的地区,如渤海湾的 P2 和 H1 站位以及胶州湾的 A5 站位,其含量相对较高。这主要是沿岸人类活动及近岸养殖活动的影响,使得该区域的水体富营养化,从而导致了赤潮藻类(其中硅藻多为优势生物)^[29]的暴发并不断沉积的结果,这也与渤海湾及胶州湾海域的浮游植物多样性研究以及初级生产力分布特征的研究^[29, 30]相符合。

C27 甾醇是本次研究检测到的种类最多的甾醇。胆甾醇不但在大多数海洋生物中含有,而且也

是高等哺乳动物(如人类)代谢的副产物,因此其在各采样点的含量都较高,达到所有甾醇含量的最高值($4.303 \mu\text{g/g}$)。较高的胆甾醇含量不但来源于海洋浮游动物及其粪粒^[24],也在很大程度上与人类生活污水排放有关^[31]。

2.3 生活污水的污染

粪甾醇是人类及高等动物肠道内微生物还原胆固醇而形成的一种粪便甾醇,在未受粪便污染的缺氧沉积物中含量极少(不到甾醇总量的 1%~2%),因此被广泛用于粪便污染的标志物^[32,33];差向异构-粪甾醇在粪便中含量很少,但在污水处理的厌氧消解过程中大量产生,因此可以作为污水是否进行过处理的指示物;粪酮的存在说明肠道中一部分的胆固醇转化成了粪甾醇^[34,35],而且粪酮与粪甾醇的变化具有同一性^[19]。因此粪甾醇、差向异构-粪甾醇和粪酮常用于沿岸地区工业和城镇中心人类活动污染的指示物^[36,37]。

研究数据表明,渤海湾和胶州湾内的港口和河口处的沉积物样品中几乎都能检测到粪便甾醇的存在,而且在粪甾醇含量比较高的站位粪酮的含量也较高。从粪便甾醇的总量上来看,渤海湾内粪甾醇含量比较高的 H1 和 P2 两个站位分别位于海河入海口和天津港内,含量分别占到甾醇总量的 27% 和 30%。这两个站位明显受到了人类活动的影响比较严重,海河下游流经了大量经济发达、人口稠密的城市及农业地区,排入渤海湾的水体中城市污水及养殖业排污占了相当大的比重^[38];而天津港排放废水中主要是生活用水,每年达 $1.79 \times 10^6 \text{ t}$ ^[39]。另外渤海湾内站位 B3 也检测到相当含量的粪便甾醇(0.146 和 $0.125 \mu\text{g/g}$),说明生活污水的污染已影响到整个渤海海域。对于胶州湾来说,青岛楼山河,李村河等排污口,接纳李村河污水处理厂排污及沿岸农村城镇的生活排污后进入胶州湾,使得位于胶州湾东岸的 A5 和 Y1 粪便甾醇含量远高于其他湾内站位,分别达到甾醇总量的 25% 和 27%。

目前研究中常采用甾醇的一些特殊比值来评价生活污水的污染程度。Grimalt^[37]用粪甾醇/(粪甾醇+二氢胆固醇)即 $5\beta/(5\alpha+5\beta)$ -stanols 的值指示是否受生活污水的污染,比值大于 0.7 说明受到明显污染,而小于 0.3 说明未受污染,0.3~0.7 则处于两者之间。Mudge 和 Segue^[34]提出:接受未经处理污水的沉积物中其差向异构-粪甾醇/粪甾醇(epi-coprostanol/coprostanol)的值小于 0.2;而经过处理的污水沉积物中其比值则大于 0.8。从表 3 列出的相关比值可以看出,渤海湾 H1、P2 和胶州湾 Y1、A5

站位 $5\beta/(5\alpha+5\beta)$ 的值(0.72 和 0.61)都大于或接近 0.7,表明这些地区有明显的生活污水污染。渤海湾内 站位 H1 epicoprostanol/coprostanol 的值仅为 0.19(<0.2),说明海河沿岸汇集的生活污水未经处理而直接排入渤海湾,从而使这一地区污染程度较为严重,Y1 站位 epicoprostanol/coprostanol 的值 0.19也说明永定河口输入了未经处理的生活污

表 3 评价生活污水污染的比值参数

Tab.3 Selected ratios of sterols to assess sewage pollutions

参数	渤海湾											
	B1	B2	B3	B4	B5	H1	H2	P1	P2	P3	Y1	Y2
<i>a</i>	n. c	n. c	17.9	n. c	n. c	27.4	15.0	9.8	30.1	11.7	12.2	n. c
<i>b</i>	n. c	n. c	0.39	n. c	n. c	0.72	0.44	0.2	0.61	0.51	0.35	n. c
<i>c</i>	n. c	n. c	0.86	n. c	n. c	0.19	0.25	n. c	0.87	0.23	0.19	n. c

参数	胶州湾									
	A3	A5	B2	C1	C3	C4	D1	D3	D7	Y1
<i>a</i>	3.6	25.0	n. c	n. c	15.9	13.1	n. c	n. c	n. c	26.7
<i>b</i>	0.16	0.61	n. c	n. c	0.45	0.54	n. c	n. c	n. c	0.72
<i>c</i>	n. c	0.62	n. c	n. c	0.75	n. c	n. c	n. c	n. c	0.58

注: *a*. (粪甾醇+差向异构-粪甾醇)/甾醇总量的值;*b*. 粪甾醇/(粪甾醇+二氢胆固醇);*c*. 差向异构-粪甾醇/粪甾醇的值;n. c 表示因数
据缺失未计算

3 结论

渤海湾和胶州湾的表层沉积物样品中共检测出 8 种甾醇类化合物,其含量为 0~4.303 $\mu\text{g/g}$,且具有很大的区域差别。渤海湾和胶州湾表层沉积物中甾醇的总含量分别为 40.518 $\mu\text{g/g}$ 和 23.740 $\mu\text{g/g}$,高于长江口表层沉积物中甾醇含量,但比所报道的污染较为严重的厦门西海域和香港维多利亚港要低得多。甾醇的组成及相关指数分析表明,河流陆源高等植物的输入,城市生活污水以及沿岸水产养殖投饵的排放是渤海湾和胶州湾地区有机质及沉积物污染的主要来源。甾醇化合物的分布可以作为近海区域环境污染监测和评价的有效指标。

参考文献:

[1] Gagosian R B, Smith S O. Steroids ketones in surface sediments from the south-west African shelf [J]. **Nature**, 1979, 277: 287-289.

[2] Volkman J K, Barrett S M, Blackburn S I, *et al*. Microalgal biomarkers: A review of recent research developments [J]. **Organic Geochemistry**, 1998, 29(5-7): 1163-1179.

[3] Volkman J K. Lipid markers for marine organic matter

水^[40]。与此形成鲜明对比的是天津港内的站位 P2,其比值达到 0.86(>0.8),则表明天津港对生活污水的处理强度已有明显改善^[39]。而胶州湾内受生活污水影响严重的站位 A5 和 Y1 其 epicoprostanol/coprostanol 的值为 0.2~0.8,说明入海生活污水虽经处理但并不彻底或者还有部分污水未经处理而直接排放。

[J]. **Environmental Chemistry**, 2006, 51-57.

[4] Tian R C, Siere M A, Baliot A. Aspect of the geochemistry of sedimentary sterol s in the Changjiang Estuary [J]. **Organic Geochemistry**, 1992, 18(6): 843-850.

[5] Fattore E, Benfenati E, Marelli R, *et al*. Sterols in sediment samples from Venice Lagoon, Italy [J]. **Chemosphere**, 1996, 33(12): 2383-2393.

[6] 吴莹, 张经, 唐运千. 中国海洋有机地球化学研究的若干进展 [J]. **地球科学进展**, 1999, 14(3): 256-261.

[7] Reeves A D, Patton D. Measuring Change in sterol input to estuarine sediments [J]. **Phys Chem Earth(B)**, 2001, 26(9): 753-757.

[8] Brown R C, Wade T L. Sedimentary coprostanol and hydrocarbon distribution adjacent to a sewage outfall [J]. **Water Research**, 1984, 18(5): 621-632.

[9] Sherwin M R, VanVleet E S, Fossato V U, *et al*. Coprostanol (5β -cholestan- 3β -ol) in lagoonal sediments and mussels of Venice, Italy [J]. **Marine Pollution Bulletin**, 1993, 26(9): 501-507.

[10] Readman J W, Fillmann G, Tolosa I, *et al*. The use of steroid markers to assess sewage contamination of the Black Sea [J]. **Marine Pollution Bulletin**, 2005, 50: 310-318.

[11] 段毅, 罗斌杰, 陈宁. 南沙海洋沉积物中醇化合物的

- 成因 [J]. 海洋学报, 1995, **17**(2): 123-127.
- [12] 李玉桂, 林庆, 彭兴跃, 等. 厦门港沉积物中甾醇的 GC-MS 鉴定 [J]. 厦门大学学报(自然科学版), 1996, **35**(4): 582-58.
- [13] 徐立, 洪华生, 黄玉山, 等. 香港维多利亚港和邻近海域沉积物中的甾醇的初步研究 [A]. 洪华生, 徐立. 香港与厦门港湾污染沉积物研究 [C]. 厦门: 厦门大学出版社, 1997. 95-101.
- [14] 崔崇威, 张月红. 水体受粪便污染的分子示踪物(粪醇)的研究 [J]. 哈尔滨工业大学学报, 2004, **36**(9): 1 187-1 190.
- [15] 徐恒振, 刘星, 周传光, 等. 环境中粪固醇的检测及其指示意义 [EB/OL]. 中国科技论文在线, 2005, <http://www.paper.edu.cn>.
- [16] 卢冰, 张海生, 武光海, 等. 楚科奇海和白令海沉积地层中甾醇的物源组成及其周边气候效应 [J]. 极地研究, 2005, **17**(3): 183-192.
- [17] 汪建君, 孙立广, 胡建芳, 等. 南极阿德雷岛企鹅粪土沉积物分子地球化学特征 [J]. 极地研究, 2006, **18**(4): 245-253.
- [18] 孙涛, 陶建华. 波浪作用下渤海湾近岸海域污染物的输移扩散规律 [J]. 海洋与湖沼, 2004, **35**(2): 110-119.
- [19] Martins C C, Fillmann G, Montone R C. Natural and anthropogenic sterols inputs in surface sediments of Patos Lagoon, Brazil [J]. **J Braz Chem Soc**, 2007, **18**(1): 106-115.
- [20] 李权龙, 袁东星, 陈猛. 替代物和内标物在环境样品分析中的作用及应用 [J]. 海洋环境科学, **21**(4): 46-49.
- [21] 彭兴跃, 洪华生, 李玉桂, 等. 厦门西海域表层沉积物中甾醇的模糊聚类分析 [J]. 环境科学学报, 1997, **17**(4): 399-406.
- [22] Rieley G, Coilier R, Jones D M, *et al.* The biogeochemistry of Ellesmere Lake, U. K. :I. Source correlation of leaf wax inputs to the sedimentary lipid record [J]. **Organic Geochemistry**, 1991, **17**: 901-912.
- [23] Nytoft H P, Bojesen-Kocfod J A, Christiansen F G. C26and C28-C34 28-norhopanes in sediments and petroleum [J]. **Organic Geochemistry**, 2000, **31**: 25-39.
- [24] Volkman J K. A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter [J]. **Organic Geochemistry**, 1986, **9**(2): 83-99.
- [25] Barrett S M, Volkman J K, Dunstan G A, *et al.* Sterols of 14 species of marine diatoms (Bacillariophyta) [J]. **Journal of Phycology**, 1995, **31**(3): 360-369.
- [26] 房恩军, 李文抗, 陈卫, 等. 渤海湾天津近海海域赤潮发生及防范措施 [J]. 现代渔业信息, 2006, **21**(2): 5-17.
- [27] Volkman J K, Barrett S M, Blackburn S I, *et al.* Microalgal biomarkers; a review of recent research developments [J]. **Organic Geochemistry**, 1999, **29**: 1 163-1 179.
- [28] Volkman J K, Eglinton G, Comer E D SS. Sterols and tarry acids of the marine diatom *biddulphia sinensis* [J]. **Phytochemistry**, 1980, **19**: 1 809-1 813.
- [29] 韩笑天, 邹景忠, 张永山. 胶州湾赤潮生物种类及其生态分布特征 [J]. 海洋科学, 2004, **28**(2): 49-54.
- [30] 李超伦, 张芳, 申欣, 等. 胶州湾叶绿素的浓度、分布特征及其周年变化 [J]. 海洋与湖沼, 2005, **36**(6): 499-506.
- [31] Nichols P D, Leeming R, Rayner M S, *et al.* Use of capillary gas chromatography for measuring fecal-derived sterols application to stormwater, the sea-surface microlayer, beach greases, regional studies, and distinguishing algal blooms and human and non-human sources of sewage pollution [J]. **Journal of Chromatography A**, 1996, **733**(1-2): 497-509.
- [32] McCalley D V, Cooke M, Nickless G. Effect of sewage treatment on faecal sterols [J]. **Water Research**, 1981, **15**(8): 1 019-1 025.
- [33] Pratt C, Warnken J, Leeming R, *et al.* Degradation and responses of coprostanol and selected sterol biomarkers in sediments to a simulated major sewage pollution event: A microcosm experiment under sub-tropical estuarine conditions [J]. **Organic Geochemistry**, 2008, **39**: 353-369.
- [34] Mudge S M, Seguel C G. Organic contamination of San Vicente Bay, Chile [J]. **Marine Pollution Bulletin**, 1999, **38**(11): 1 011-1 021.
- [35] Venkatesan M I, Santiago C A. Sterols in ocean sediments: novel tracers to examine habitats of cetaceans, pinnipeds, penguins and humans [J]. **Marine Biology**, 1989, **102**: 431-437.
- [36] Venkatesan M I, Kaplan I R. Sedimentary coprostanol as an index of sewage addition in Santa Monica Basin, Southern California [J]. **Environmental Science and Technology**, 1990, **24**(2): 208-214.
- [37] Grimalt J O, Fernandez P, Bayona J M. Assessment of fecal sterols and ketones as indicators of urban sewage inputs to coastal waters [J]. **Environmental Science and Technology**, 1990, **24**(3): 357-363.
- [38] 刘国华, 傅伯杰, 杨平. 海河水环境质量及污染物入海通量 [J]. 环境科学, 2001, **22**(4): 46-50.
- [39] 吴婧, 贾纯荣. 天津港水污染物排放总量控制分析 [J]. 交通环保, 2006, **23**(6): 15-19.
- [40] 吴光红, 李万庆, 郑洪起. 渤海天津近岸海域水污染特征分析 [J]. 海洋学报, 2007, **29**(2): 143-149.

(下转第 85 页)